

바이오매스 유래 함산소 화합물의 수첨탈산소 촉매 반응: 총설

하정명^{1,2,*}

¹한국과학기술연구원 청정에너지연구센터
02792 서울시 성북구 화랑로14길 5

²과학기술연합대학원대학교 한국과학기술연구원스쿨 에너지환경융합전공
02792 서울시 성북구 화랑로14길 5

(2022년 4월 15일 접수; 2022년 5월 11일 수정본 접수; 2022년 5월 16일 채택)

Catalytic Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates: a Review

Jeong-Myeong Ha^{1,2,*}

¹Clean Energy Research Center, Korea
Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

²Division of Energy and Environment Technology,
KIST School, Korea University of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

(Received for review April 15, 2022; Revision received May 11, 2022; Accepted May 16, 2022)

요 약

바이오매스는 현재 석유, 천연가스, 석탄 등 화석 연료에서 얻을 수 있는 액체 연료와 유기 화합물을 생산할 수 있는 지속 가능한 대체 자원이다. 화석 연료를 사용하면 온실가스를 배출하기 때문에 바이오매스와 같은 탄소중립적 원료를 사용하는 것은 기후 변화 대응에 기여할 수 있다. 바이오매스 원료로부터 석유 대체 화학 제품과 연료를 생산하기 위한 생물학적 및 화학적 공정이 제안되었지만, 바이오매스에 포함된 높은 산소 함량때문에 화석 연료를 완전히 대체하기 어렵다. 석유와 유사한 연료와 화학 물질을 생산하려면 바이오매스 파생물에 존재하는 산소 원자를 제거하거나 산소 기능기를 전환해야 하며, 이는 촉매 화학적 수첨탈산소화에 의해 달성될 수 있다. 바이오매스 열분해 오일, 리그노셀룰로오스 유래 화학물질, 지질과 같은 원료를 탈산소 연료 및 화학물질로 전환하기 위해 수첨탈산소화가 진행되었다. 높은 표면적의 금속 산화물 또는 탄소에 지지된 귀금속 및 전이 금속으로 구성된 다기능성 촉매는 효율적인 수첨탈산소 촉매로 사용되었다. 본 총설에서는 문헌에서 제안된 촉매를 확인하고 이러한 촉매를 이용한 수첨탈산소 반응 시스템이 논의하였다. 문헌에 보고된 수첨탈산소화 방법을 기반으로, 실현 가능한 수첨탈산소화 공정 개발 방향이 제시하였다.

주제어 : 바이오매스, 수첨탈산소, 촉매, 탈산소 연료

Abstract : Biomass is a sustainable alternative resource for production of liquid fuels and organic compounds that are currently produced from fossil fuels including petroleum, natural gas, and coal. Because the use of fossil fuels can increase the production of greenhouse gases, the use of carbon-neutral biomass can contribute to the reduction of global warming. Although biological and chemical processes have been proposed to produce petroleum-replacing chemicals and fuels from biomass feedstocks, it is difficult to replace completely fossil fuels because of the high oxygen content of biomass. Production of petroleum-like fuels and chemicals from biomass requires the removal of oxygen atoms or conversion of the oxygen functionalities present in biomass derivatives, which can be achieved by catalytic hydrodeoxygenation. Hydrodeoxygenation has been used to convert raw biomass-derived materials, such as biomass pyrolysis oils and lignocellulose-derived chemicals and lipids, into deoxygenated fuels and chemicals. Multifunctional catalysts composed of noble metals and transition metals supported on high surface area metal oxides and carbons, usually selected as supports of heterogeneous catalysts, have been used as efficient hydrodeoxygenation catalysts. In this review, the catalysts proposed in the literature are surveyed and hydrodeoxygenation reaction systems using these catalysts are discussed. Based on the hydrodeoxygenation methods reported in the literature, an insight for feasible hydrodeoxygenation process development is also presented.

Keywords : Biomass, Hydrodeoxygenation, Catalysts, Deoxygenated fuels

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jmha@kist.re.kr; Tel: +82-2-958-5837

이 논문은 우희철 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

doi: 10.7464/ksct.2022.28.2.174 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

바이오 연료 및 바이오 화학제품의 원료로 사용되는 목질계 바이오매스(lignocellulose), 해조류(macroalgae), 유지(lipid), 미세조류(microalgae), 당류(sugars) 등은 자연에서 얻을 수 있는 천연 원료로서[1], 다양한 저분자 또는 고분자 유기물로 구성되며 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소를 주로 포함하고, 질소(N), 황(S) 등의 원소를 소량 포함하고, 이외에도 나트륨(Na), 칼륨(K) 등 무기원소를 포함한다. 이러한 바이오매스 성분은 높은 탄소 함량으로 석유, 석탄 등 화석연료를 대체할 수 있는 지속 가능한 자원으로 평가받고 있으나, 기존 석유, 석탄 원료를 대체하기 위해서는 생물학적, 화학적 전환을 통한 대체 원료를 생산해야 하며, 특히 다량의 산소 원자를 제거하여 기존 석유, 석탄과 유사한 탄화수소를 생산할 필요가 있다[2].

바이오매스 및 바이오매스 유래 생성물로부터 산소를 제거하는 방법으로 수첨탈산소 반응 기술이 있는데, 이는 반응물에 포함된 산소를 제거하기 위해 수소를 첨가하고 촉매를 이용하여 반응을 수행하는 것으로, 바이오매스의 열분해 또는 수열분해 오일, 퓨란 등 당 유래 화합물, 유지 등이 주요한 반응물이 된다. 귀금속, 전이금속 등 수소화 촉매를 기반으로 다양한 수첨탈산소 촉매가 제시되고 촉매층의 조합과 연속 공정 방식에 따라 다양한 반응 공정 기술이 제시되고 있다. 수첨탈산소 반응은 바이오매스 원료에 따라 반응성이 크게 차이가 날 수 있고[3,4], 촉매층에서 액상 또는 초임계 생성물의 접촉 시간(contact time)이 1시간 이상일 정도로 반응 활성이 낮으며[5], 열분해오일을 포함하여 실제 바이오매스 유래 원료를 수첨탈산소 반응물로 사용하였을 경우 촉매의 비활성화가 매우 심하여 반응 공정의 목적에 따라 적절한 촉매를 설계하여 활용해야 한다[6]. 따라서, 많은 촉매들이 제시되었으나 수첨탈산소 반응 촉매는 활성, 안

정성, 선택도 관점에서 여전히 개선되어야 하며 선택된 촉매를 이용한 반응기 설계 및 반응 운전 방법도 개선할 필요가 있다.

2. 다양한 바이오매스 원료의 수첨탈산소 반응

바이오매스 원료의 수첨탈산소 반응은 다양한 공정 기술을 거쳐서 진행할 수 있다. 반응 원료는 주로 목질계 바이오매스의 열분해 오일[4,6-8], 목질계 바이오매스 열분해 오일의 성분 중 모델로 선정된 폐놀계 화합물[9-11], 목질계 바이오매스를 제외한 다양한 바이오매스(해조류, 미세조류 등)의 열분해 오일[12,13], 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스에서 생성되는 퓨란계 화합물[3,14,15], 식물성 유지 또는 지방산[16,17] 등이 사용된다(Figure 1).

목질계 바이오매스 열분해 오일은 수첨탈산소 반응을 통해 다양한 탈산소 탄화수소로 전환될 수 있다. 목질계 바이오매스 열분해 오일의 복잡한 특성과 산소 기능기에 의한 불안정한 성질 때문에 수첨탈산소 반응의 안정적인 운전이 어려워져 완전한 탈산소가 아닌 부분적인 온화한 수첨탈산소 반응도 진행된다[7,20]. 이 경우 주로 사이클로알코올(cycloalcohols)이 생성되며, 이것은 연료 외에도 아디프산(adipic acid)과 같은 화학 제품을 생산하기 위한 원료로 활용할 수 있다[21,22]. 목질계 바이오매스 외에도 미세조류(microalgae), 해조류(macroalgae) 등이 열분해 후 수첨탈산소 반응으로 전환되기도 하는데, 이들 원료는 수분 함량이 높아서 수첨탈산소 반응 수행이 어렵다[23,24]. 미세조류는 유지(lipid) 성분을 추출한 잔류물을 열분해하고 이렇게 생성된 열분해 오일을 수첨탈산소 반응 원료로 사용할 수 있다[25]. 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 분해 후 얻어지는 당의 탈수 반응으로 생성되는 퓨란계 화합물은 선택적 수소화 등으로 알코올 등 유용 화합물을 생산하는데에 주로 이

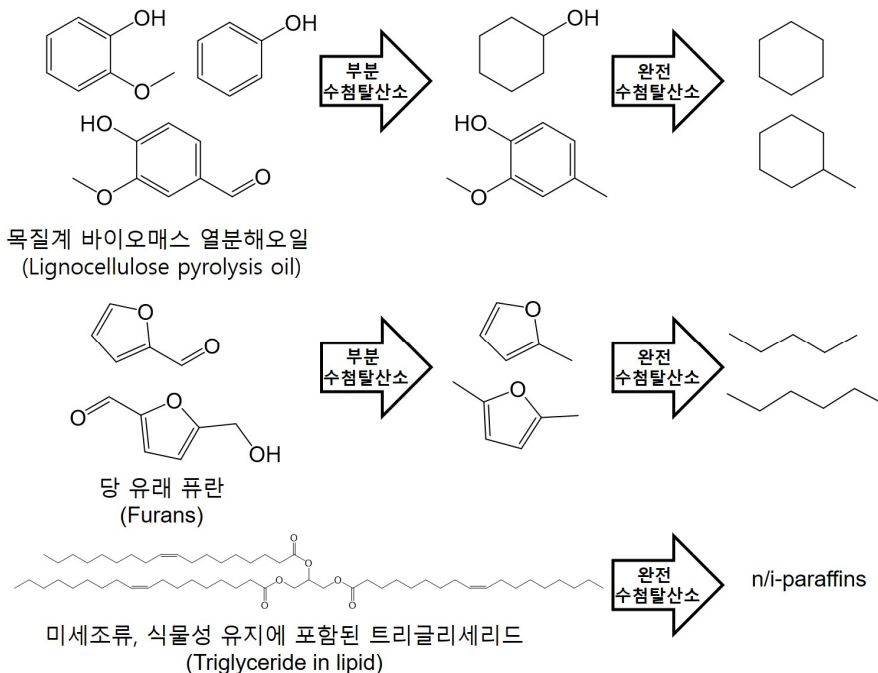


Figure 1. 다양한 원료에서 얻어지는 수첨탈산소 반응 생성물 [7,8,18,19].

용되거나[26-28], 수첨탈산소 반응으로 산소 원자 전부 또는 일부를 제거하여 C6 이하의 저분자 탄화수소를 생산하는 경우도 있다[14,15]. 퓨란계 화합물중 퍼퓨랄(furfural)은 실반(sylvan) 공정을 이용하여 C15 이상의 중합체로 전환될 수 있다[29-35]. 중합된 C15 이상의 화합물로부터 선택적 수소화로 윤활기유를 생산하거나[36], 수첨탈산소 반응으로 경유, 항공유 등으로 활용 가능한 고탄소 탄화수소 연료를 생산할 수 있다[3]. 식물성 유지, 미세조류 유래 유지 등에 포함된 트리글리세리드(triglyceride)는 에스테르 교환(transesterification) 반응을 통해 바이오디젤로 전환될 수 있으나[37], 유지 또는 지방산(fatty acid)의 수첨탈산소 반응을 통해 고탄소 n- 또는 i-파라핀을 생산할 수 있다[16,17].

3. 수첨탈산소 반응 촉매

수첨탈산소 반응 촉매는 크게 귀금속 촉매와 비귀금속 전이 금속 촉매로 나눌 수 있다. 바이오매스 유래 원료의 높은 안정성 때문에 일반적인 촉매화학반응보다 많은 양의 촉매가 사용되며, 촉매의 활성도 매우 높아야 한다. 수첨탈산소 반응 촉매는 수소화 반응 촉매로서 수소의 흡착을 통해 반응이 일어나도록 해야하므로 금속 촉매를 사용할 필요가 있다. 또한, 산소 기능기의 제거를 위해 산소 원자를 효과적으로 제거할 수 있는 산촉매가 필요하다. 이러한 이유로 수첨탈산소 반응 촉매는 금속과 산의 이기능성(bifunctional) 촉매로 구성된다.

3.1. 금속 촉매

수첨탈산소 반응 촉매가 주로 이기능성(bifunctional) 또는 다기능성(multifunctional) 촉매로 구성되어 다양한 촉매 성분을 포함하며, 이중 적절한 금속 성분을 선정하는 것이 중요하다. 수첨탈산소 반응에 사용되는 금속 촉매로 Ru, Pd, Pt, Ni, Co 등 매우 다양한 촉매들이 시도되었다(Table 1)[3,4,6,10,11,20,21,38-50]. 이들 귀금속은 다양한 지지체를 사용하여 고분산된 촉매로 제조되는데, 탄소, 알루미늄, 실리카, 지르코니아 등 흔히 사용되는 지지체들이 활용되었고 이들 지지체는 단순 지지체가 아니라 주로 산촉매 성분으로 사용된다[6,10,11]. 고체산 촉매인 제올라이트도 수첨탈산소 촉매의 지지체로 사용되기도 한다[40]. 수첨탈산소 반응에서 금속 촉매의 역할은 2가지로 나눌 수 있다. 첫째, 수소 흡착 및 수소화 반응을 통해 반응물의 불포화 결합과 불포화 기능을 수소화시키고 산소 기능을 환원시키는 것이다[51]. 둘째, 반응물의 산소 기능기 제거를 위해 금속 표면에 흡착된 수소를 반응물로 공급하는 것이다. 금속 표면으로부터 수소가 공급되는 상황에서 고체산촉매 표면 또는 금속-고체산의 접점에서 산소 기능기가 전환 또는 제거된다[40,52]. 이러한 반응은 산촉매에 의한 탈수/탈알코올 반응에서 산점에 인접한 금속이 수소 공급 역할을 하는 것으로 볼 수 있다.

최근의 수첨탈산소 촉매 연구는 금속 원소를 혼합하여 합금 촉매를 생산하거나 특별한 기능을 가지거나 복잡한 구조를 가

진 지지체를 사용한 촉매를 합성하여 수첨탈산소 반응에 적용하는 사례가 많다. 예를 들어 우수한 수소화 촉매로 많이 사용되는 Pt에 Co를 첨가하여 합금을 제조하여 반응 선택도를 높이거나[43,44], 전이금속인 Ni에 Fe나 P, Mo 등 첨가하여 촉매 반응 활성을 높이기도 한다[46,47,49]. Co의 질소화물인 Cobalt nitride를 사용하기도 하고[21], Fe에 탄소와 질소를 첨가한 촉매로 카르복실산의 수첨탈산소 반응을 수행하기도 하였다[50].

귀금속, 전이금속 촉매 외에도 수첨탈황반응에 사용되는 MoS₂ 계열 촉매가 많이 사용되는데, 반응물에 황 화합물이 포함되어 있지 않다면 이러한 촉매들은 H₂S나 디메틸디설파이드(dimethyldisulfide)와 같은 황 화합물을 반응물과 함께 투입하여야 한다[56,57]. 전통적으로 MoS₂ 계열 촉매는 Ni, Co 등의 전이 금속을 첨가하여 촉매의 수소 공급 능력을 개선하는데, 수첨탈산소 반응에 사용될 때도 Ni, Co가 첨가된다[5,56,57]. 최근의 연구에서는 MoS₂ 나노구조를 구축하여 촉매의 수첨탈산소 반응 활성을 조절하는 연구가 보고되고 있다[58].

다양한 새로운 고표면적 물질을 지지체로 사용하고 지지체 표면에 금속 단원자[59]나 작은 나노 입자[60]를 증착하여 바이오매스 유래 물질의 수소화 또는 수첨탈산소 반응을 시도한 보고가 있으나, 이들 촉매는 대체로 반응성이 낮아서 vanillin으로부터 4-methylguaiacol을 생산하는 것과 같은 초기 단계의 탈산소 반응이 일어나고 완전 탈산소 반응에는 이르지 못한다.

3.2. 지지체

불균일계 촉매에서 산촉매는 금속 입자에 대한 지지체 역할을 수행하기도 한다. 산촉매로 분류하기 어려운 SiO₂와 같은 지지체가 수첨탈산소 반응에 사용되기도 하나[46,49] 대체로 지지체 표면에 존재하는 산점에서 탈수, 탈알코올 등의 반응이 일어나서 산소 기능기가 제거된다. 전통적으로 석유화학산업에서 많이 사용되는 제올라이트 촉매를 지지체로 사용하여 수첨탈산소 반응을 진행하는 연구 결과가 많이 보고되고 있다[40,54]. 산촉매 표면에서 산소 원자를 떨어뜨리기 위해 탈수 또는 탈알코올 반응이 활용되지만, 지지체에 존재하는 산소 빈자리(oxygen vacancy) 및 주변의 금속에서 산화물 원료의 산소 원자를 끌어당겨 탈산소 반응을 원활하게 진행할 수도 있다[61]. 촉매에 존재하는 이러한 친산소성(oxophilicity)은 반응물에 존재하는 산소 원자를 효율적으로 제거할 수 있는 반응 경로를 제공한다[53,62]. TiO₂, ZrO₂ 등 환원성(reducible) 금속 산화물 지지체를 사용할 경우, Pt, Ni와 같은 귀금속 또는 전이금속을 환원시키는 과정에서 SMSI(strong metal support interaction) 현상이 발생하여 금속 촉매 입자의 표면이 지지체에 의해 변형되기도 한다[49,61].

금속 촉매 입자를 고분산시키기 위한 전통적인 고표면적 지지체 외에도 표면적을 높이고 생성물의 선택도를 조절할 수 있는 중공형(mesoporous) 지지체가 사용되기도 한다[16,27,63-65]. 지지체의 기공 구조를 조절하는 물리적인 방법 외에도, 지지체의 화학적 특성을 변화시켜 촉매의 반응 특성을 조절할 수 있는데, 탄소에 질소 원자를 투입하여 탄소 지지체의 전자적 특성을 조절

Table 1. 불균일계 수첨탈산소 촉매.

금속 촉매	지지체 및 첨가물	반응물	생성물	문헌
Ru	Tungstate-zirconia	구아이아콜(guaiacol), 목질계 바이오매스(lignocellulose) 열분해오일	시클로헥산(cyclohexane), 탈산소탄화수소	[4,6,11]
Ru	다양한 carbon	페놀(Phenol)계 단량체, 목질계 바이오매스(lignocellulose) 열분해오일	탈산소 탄화수소	[38]
Ru	Calcium carbonate	유젠올(eugenol)	프로필시클로헥산(propyl cyclohexane)	[39]
Ru	HZSM-5	바닐린(vanillin)	메틸시클로헥산(methyl cyclohexane)	[40]
Ru	TiO ₂	바이오매스 열분해오일	탈산소탄화수소	[41]
Rh	Silica-alumina	구아이아콜(guaiacol)	시클로헥산(cyclohexane)	[10]
Pt	다양한 zeolite	구아이아콜(guaiacol)	시클로헥산(cyclohexane)	[42]
PtCo	Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon	구아이아콜(guaiacol), 리그닌 오일(lignin oil)	시클로헥산(cyclohexane), 탈산소탄화수소	[43]
Pt, PtCo	Carbon	5-하이드록시메틸퓨란(5-hydroxymethylfuran)	디메틸퓨란(dimethylfuran)	[44]
Pd	γ -Al ₂ O ₃ -P	트리카프릴린(tricaprylin), 발레르산(valeric acid)	탈산소탄화수소	[17]
Pd	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	페놀(phenol)	시클로헥산(cyclohexane), 벤젠(benzene)	[53]
Ni	Tungstate-zirconia	C15 산화물	C15 탈산소탄화수소	[3]
Ni	Nitrogen-doped carbon black	바닐린(vanillin)	4-메틸구아이아콜(4-Methyl guaiacol)	[20]
Ni	Ce _{1-x} Nb _x O ₂	페놀(phenol)	벤젠(benzene)	[45]
Ni	HZSM-5	산화물, 바이오매스 열분해오일	탈산소탄화수소	[54]
Ni2P	SiO ₂	2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 목질계 바이오매스(lignocellulose) 열분해오일	탈산소탄화수소	[46]
Ni-Fe	Carbon nanotube	구아이아콜(guaiacol)	시클로헥산(cyclohexane)	[47]
Ni, Ni-Cu	HZSM-5	바이오매스 열분해오일	탈산소탄화수소	[48]
Ni-Mo	SiO ₂	m-크레오졸(m-creosol)	톨루엔(toluene)	[49]
Ni-Mo	SiO ₂ -TiO ₂	유지	파라핀	[16]
Ni-Mo	HMS-ZSM-5	미세조류 열분해오일	탈산소탄화수소	[13]
Ni-Cu	ZrO ₂	미세조류 열분해오일	탈산소탄화수소	[12]
Ni-Co	γ -Al ₂ O ₃	구아이아콜(guaiacol)	시클로헥산올(cyclohexanol)	[22]
Ni-Mo	γ -Al ₂ O ₃	팜유	탈산소 파라핀	[55]
CoNx (cobalt nitride)	Nitrogen-doped carbon, HZSM-5 (추가 촉매)	유젠올(eugenol)	프로필시클로헥산(propyl cyclohexane)	[21]
Ni-Mo-S, Co-Mo-S	γ -Al ₂ O ₃	2-에틸페놀(2-ethylphenol)	에틸시클로헥산(ethylcyclohexane)	[56]
Ni-Mo-S, Co-Mo-S	Carbon	소나무 열분해오일	탈산소탄화수소	[5]
Fe	Al ₂ O ₃	여러 카르복실산	탈산소탄화수소	[50]

하는 방법은 널리 활용되고 있다[20,21,43,50,66]. 표면에 텅스테이트(tungstate)와 같은 다른 화합물 또는 원자를 첨가하여 지지체의 산염기 특성을 조절할 수 있으며[6,11], 일반적으로 사용되는 산촉매가 아닌 염기 촉매를 지지체로 사용하기도 한다[39,67,68].

4. 수첨탈산소 반응 공정

수첨탈산소 반응은 실제 바이오매스 유래 원료를 희석하지

않고 반응물로 사용하였을 경우, 느린 공간 속도(space velocity) 또는 높은 접촉 시간(contact time)이 필요할 정도로 촉매의 활성이 낮은 편이며, 반응중 촉매층에 생성되는 코크 등으로 인해 연속 운전도 쉽지 않다[4-6]. 수첨탈산소 반응 방법으로 실험실 규모에서는 회분식(batch) 반응이 주로 이용되며 이는 촉매 활성 테스트를 위한 것이다[69]. 연료 또는 기초 화학 제품 원료를 생산하기 위해 연속식 수첨탈산소 반응이 많이 활용되었다. 연속식 반응에서는 주로 고정층(fixed bed) 반응기를 이용하며

Table 2. 연속식 수첨탈산소 반응 시스템.

반응기 형태	촉매	반응물	생성물	문헌
Trickle bed (1단)	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	팜유	파라핀	[55]
고정층(2단)	1단: Pd/C (~190 °C) 2단: Ru/tungstate-zirconia (~350 °C)	바이오매스 열분해오일	탈산소 탄화수소	[4]
고정층(2단)	1단: Ru/C (~170 °C) 2단: Co-Mo-S/AC (~400 °C)	바이오매스 열분해오일	탈산소 탄화수소	[5]
CSTR	Molybdenum 2-ethylhexanoate	감압 잔사유(vacuum residue), 감압 경유(vacuum gas oil), 바이오매스 열분해오일이 혼합	탈산소 탄화수소	[70]
CSTR	Ni-Mo/activated carbon	미세조류 분해오일	탈산소 탄화수소	[71]

[4,5], CSTR 반응기도 이용할 수 있다[70,71]. 수소 기체가 동시에 투입되기 때문에 trickle-bed 형태의 반응기도 제시된 바 있다[55]. 연속식 반응기를 이용할 때는 여러 촉매층을 직렬로 연결하여 각각 다른 촉매와 다른 반응 조건에서 반응을 수행하여 수첨탈산소 효율을 높이기도 한다. 반응물이 도달하는 첫번째 촉매층에서 수소화 또는 수첨안정화를 수행하고, 두번째 촉매층에서 수첨탈산소를 수행하는 2단 반응이 제시된 바 있다[4,5]. 촉매 반응식 분석을 위한 기상 반응도 활용된 바 있으나, 수첨탈산소 반응을 실제로 활용하기 위해서는 액상 원료를 이용한 액상 또는 초임계상 반응을 수행할 필요가 있다.

5. 결 론

바이오매스 열분해 오일이나 그외 다양한 합산소 화합물의 수첨탈산소 반응은 널리 연구되어 왔고 다양한 촉매들이 제시되었다. 파일럿 규모 등 실제 상용 공정을 염두에 둔 반응 기술 개발도 진행된 바 있으나[5] 낮은 반응 활성과 불안정성 때문에 상용 공정으로 활용할 수 있는 공정 기술은 아직까지 확보되지 않고 있다. 최근의 많은 연구들은 다양한 활물질과 첨가물이 조합된 신촉매 개발이 주를 이루고 있으며 벤치 규모 이상 연속 반응 공정의 개발과 같은 실제 상용 공정 개발에 직접 기여할 수 있는 연구는 상대적으로 보고되는 사례가 적다. 바이오매스 유래 화합물을 석유 대체 연료 및 화학 제품으로 전환할 수 있는 실용적인 수첨탈산소 공정을 위해서는 실험실 규모에서 촉매 활성을 파악하는 것에 그치지 않고 공정 기술과 직접 연계하여 촉매 기술을 개발하고 최적화할 필요가 있다. 이를 위해서는 수첨탈산소 활성을 향상시키는 것뿐만 아니라 수첨탈산소 반응을 안정적으로 운전할 수 있도록 촉매의 활성, 안정성, 선택도를 조절하는 연구를 수행해야 한다.

감 사

본 연구는 과학기술정보통신부 (한국연구재단) 기후변화대응 기술개발사업(2020M1A2A2079798)의 지원으로 수행되었다.

References

- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., and Romero, A. A., "Biofuels: a technological perspective," *Energy Environ. Sci.*, **1**(5), 542-564 (2008).
- Furimsky, E., "Catalytic hydrodeoxygenation," *Appl. Catal., A*, **199**, 147-190 (2000).
- Seo, J., Kwon, J. S., Choo, H., Choi, J.-W., Jae, J., Suh, D. J., Kim, S., and Ha, J.-M., "Production of deoxygenated high carbon number hydrocarbons from furan condensates: Hydrodeoxygenation of biomass-based oxygenates," *Chem. Eng. J.*, **377**, 119985 (2019).
- Kim, G., Seo, J., Choi, J.-W., Jae, J., Ha, J.-M., Suh, D. J., Lee, K.-Y., Jeon, J.-K., and Kim, J.-K., "Two-step continuous upgrading of sawdust pyrolysis oil to deoxygenated hydrocarbons using hydrotreating and hydrodeoxygenating catalysts," *Catal. Today*, **303**, 130-135 (2018).
- Elliott, D. C., Hart, T. R., Neuenschwander, G. G., Rotness, L. J., Olarte, M. V., Zacher, A. H., and Solantausta, Y., "Catalytic hydroprocessing of fast pyrolysis bio-oil from pine sawdust," *Energy Fuels*, **26**(6), 3891-3896 (2012).
- Kim, I., Dwiatmoko, A. A., Choi, J.-W., Suh, D. J., Jae, J., Ha, J.-M., and Kim, J.-K., "Upgrading of sawdust pyrolysis oil to hydrocarbon fuels using tungstate-zirconia-supported Ru catalysts with less formation of cokes," *J. Ind. Eng. Chem.*, **56**(Supplement C), 74-81 (2017).
- Choi, W., Jo, H., Choi, J.-W., Suh, D. J., Lee, H., Kim, C., Kim, K. H., Lee, K.-Y., and Ha, J.-M., "Stabilization of acid-rich bio-oil by catalytic mild hydrotreating," *Environ. Pollut.*, **272**, 116180 (2021).
- Kim, Y., Shim, J., Choi, J.-W., Jin Suh, D., Park, Y.-K., Lee, U., Choi, J., and Ha, J.-M., "Continuous-flow production of petroleum-replacing fuels from highly viscous Kraft lignin pyrolysis oil using its hydrocracked oil as a solvent," *Energy Convers. Manage.*, **213**, 112728 (2020).
- Li, C., Nakagawa, Y., Tamura, M., Nakayama, A., and Tomishige, K., "Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Phenol over Ceria-Supported Iron Catalysts," *ACS Catal.*, **10**(24), 14624-14639 (2020).
- Lee, C. R., Yoon, J. S., Suh, Y.-W., Choi, J.-W., Ha, J.-M., Suh, D. J., and Park, Y.-K., "Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol,"

- Catal. Commun.*, **17**, 54-58 (2012).
11. Dwiatmoko, A. A., Kim, I., Zhou, L., Choi, J.-W., Suh, D. J., Jae, J., and Ha, J.-M., "Hydrodeoxygenation of guaiacol on tungstated zirconia supported Ru catalysts," *Appl. Catal., A*, **543**, 10-16 (2017).
 12. Guo, Q., Wu, M., Wang, K., Zhang, L., and Xu, X., "Catalytic Hydrodeoxygenation of Algae Bio-oil over Bimetallic Ni - Cu/ZrO₂ Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(3), 890-899 (2015).
 13. Jafarian, S., Tavasoli, A., and Nikkhah, H., "Catalytic hydrotreating of pyro-oil derived from green microalgae spirulina the (*Arthrospira*) plantensis over NiMo catalysts impregnated over a novel hybrid support," *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**(36), 19855-19867 (2019).
 14. Sithisa, S., and Resasco, D. E., "Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni," *Catal. Lett.*, **141**(6), 784-791 (2011).
 15. Jae, J., Zheng, W., Karim, A. M., Guo, W., Lobo, R. F., and Vlachos, D. G., "The Role of Ru and RuO₂ in the Catalytic Transfer Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural for the Production of 2,5-Dimethylfuran," *ChemCatChem*, **6**(3), 848-856 (2014).
 16. Fu, L., Ba, W., Li, Y., Li, X., Zhao, J., Zhang, S., and Liu, Y., "Hydrodeoxygenation of non-edible bio-lipids to renewable hydrocarbons over mesoporous SiO₂-TiO₂ supported NiMo bimetallic catalyst," *Appl. Catal., A*, **633**, 118475 (2022).
 17. Vikár, A., Solt, H. E., Novodárszki, G., Mihályi, M. R., Barthos, R., Domján, A., Hancsók, J., Valyon, J., and Lónyi, F., "A study of the mechanism of triglyceride hydrodeoxygenation over alumina-supported and phosphatized-alumina-supported Pd catalysts," *J. Catal.*, **404**, 67-79 (2021).
 18. Xia, Q., Xia, Y., Xi, J., Liu, X., Zhang, Y., Guo, Y., and Wang, Y., "Selective one-pot production of high-grade diesel-range alkanes from furfural and 2-Methylfuran over Pd/NbOPO₄," *ChemSusChem*, **10**(4), 747-753 (2017).
 19. Yeletsky, P. M., Kukushkin, R. G., Yakovlev, V. A., and Chen, B. H., "Recent advances in one-stage conversion of lipid-based biomass-derived oils into fuel components - aromatics and isomerized alkanes," *Fuel*, **278**, 118255 (2020).
 20. Nie, R., Yang, H., Zhang, H., Yu, X., Lu, X., Zhou, D., and Xia, Q., "Mild-temperature hydrodeoxygenation of vanillin over porous nitrogen-doped carbon black supported nickel nanoparticles," *Green Chem.*, **19**(13), 3126-3134 (2017).
 21. Liu, X., Xu, L., Xu, G., Jia, W., Ma, Y., and Zhang, Y., "Selective Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols to Cyclohexanols or Cyclohexanes over Magnetic CoNx@NC Catalysts under Mild Conditions," *ACS Catal.*, **6**(11), 7611-7620 (2016).
 22. Zhou, M., Ye, J., Liu, P., Xu, J., and Jiang, J., "Water-Assisted Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Cyclohexanol over Supported Ni and Co Bimetallic Catalysts," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(10), 8824-8835 (2017).
 23. Choi, J., Choi, J.-W., Suh, D. J., Ha, J.-M., Hwang, J. W., Jung, H. W., Lee, K.-Y., and Woo, H.-C., "Production of brown algae pyrolysis oils for liquid biofuels depending on the chemical pretreatment methods," *Energy Convers. Manage.*, **86**(0), 371-378 (2014).
 24. Chaiwong, K., Kiatsiriroat, T., Vorayos, N., and Thararax, C., "Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis," *Biomass Bioenergy*, **56**, 600-606 (2013).
 25. Elliott, D. C., "Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels," *Algal Research*, **13**, 255-263 (2016).
 26. Sithisa, S., Sooknoi, T., Ma, Y., Balbuena, P. B., and Resasco, D. E., "Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts," *J. Catal.*, **277**(1), 1-13 (2011).
 27. Park, S., Kannapu, H. P. R., Jeong, C., Kim, J., and Suh, Y.-W., "Highly Active Mesoporous Cu-Al₂O₃ Catalyst for the Hydrodeoxygenation of Furfural to 2-methylfuran," *ChemCat Chem*, **12**(1), 105-111 (2020).
 28. Saha, B., Bohn, C. M., and Abu-Omar, M. M., "Zinc-Assisted Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran," *ChemSusChem*, **7**(11), 3095-3101 (2014).
 29. Corma, A., de la Torre, O., and Renz, M., "Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: Catalysts and process variables," *Energy Environ. Sci.*, **5**(4), 6328-6344 (2012).
 30. Ishigaki, A., and Shono, T., "The cationic oligomerization of 2-methylfuran and the characteristics of the oligomers," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**(6), 1467-1470 (1974).
 31. Eftax, D. S. P., and Dunlop, A. P., "Hydrolysis of simple furans. Products of secondary condensation," *J. Org. Chem.*, **30**(4), 1317-1319 (1965).
 32. Corma, A., de la Torre, O., Renz, M., and Villandier, N., "Production of high-quality diesel from biomass waste products," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**(10), 2375-2378 (2011).
 33. Corma, A., de la Torre, O., and Renz, M., "High-quality diesel from hexose- and pentose-derived biomass platform molecules," *ChemSusChem*, **4**(11), 1574-1577 (2011).
 34. Yati, I., Yeom, M., Choi, J.-W., Choo, H., Suh, D. J., and Ha, J.-M., "Water-promoted selective heterogeneous catalytic trimerization of xylose-derived 2-methylfuran to diesel precursors," *Appl. Catal., A*, **495**(0), 200-205 (2015).
 35. Kwon, J. S., Choo, H., Choi, J.-W., Jae, J., Jin Suh, D., Young Lee, K., and Ha, J.-M., "Condensation of pentose-derived furan compounds to C₁₅ fuel precursors using supported phosphotungstic acid catalysts: Strategy for designing heterogeneous acid catalysts based on the acid strength and pore structures," *Appl. Catal., A*, **570**, 238-244 (2019).
 36. Balakrishnan, M., Sacia, E. R., and Bell, A. T., "Selective hydrogenation of furan-containing condensation products as a source of biomass-derived diesel additives," *ChemSusChem*, **7**(10), 2796-2800 (2014).

37. Knothe, G., "Biodiesel and renewable diesel: A comparison," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**(3), 364-373 (2010).
38. Dwiatmoko, A. A., Zhou, L., Kim, I., Choi, J.-W., Suh, D. J., and Ha, J.-M., "Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts," *Catal. Today*, **265**, 192-198 (2016).
39. Dwiatmoko, A. A., Seo, J., Choi, J.-W., Suh, D. J., Jae, J., and Ha, J.-M., "Improved activity of a CaCO₃-supported Ru catalyst for the hydrodeoxygenation of eugenol as a model lignin-derived phenolic compound," *Catal. Commun.*, **127**, 45-50 (2019).
40. Kim, H., Yang, S., Lim, Y. H., Ha, J.-M., and Kim, D. H., "Upgrading bio-oil model compound over bifunctional Ru/HZSM-5 catalysts in biphasic system: Complete hydrodeoxygenation of vanillin," *J. Hazard. Mater.*, **423**, 126525 (2022).
41. Shu, R., Lin, B., Zhang, J., Wang, C., Yang, Z., and Chen, Y., "Efficient catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds and bio-oil over highly dispersed Ru/TiO₂," *Journal of Fuel processing and technology*, **184**, 12-18 (2019).
42. Lee, E. H., Park, R.-s., Kim, H., Park, S. H., Jung, S.-C., Jeon, J.-K., Kim, S. C., and Park, Y.-K., "Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt loaded zeolitic materials," *J. Ind. Eng. Chem.*, **37**, 18-21 (2016).
43. Wang, G.-H., Cao, Z., Gu, D., Pfänder, N., Swertz, A.-C., Spliethoff, B., Bongard, H.-J., Weidenthaler, C., Schmidt, W., Rinaldi, R., and Schüth, F., "Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon Supported Bimetallic PtCo Nanoparticles for Upgrading of Biophenolics," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(31), 8850-8855 (2016).
44. Luo, J., Yun, H., Mironenko, A. V., Goulas, K., Lee, J. D., Monai, M., Wang, C., Vorotnikov, V., Murray, C. B., Vlachos, D. G., Fornasiero, P., and Gorte, R. J., "Mechanisms for High Selectivity in the Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural over PtCo Nanocrystals," *ACS Catal.*, **6**(7), 4095-4104 (2016).
45. Resende, K. A., Braga, A. H., Noronha, F. B., and Hori, C. E., "Hydrodeoxygenation of phenol over Ni/Ce_{1-x}Nb_xO₂ catalysts," *Appl. Catal., B*, **245**, 100-113 (2019).
46. Koike, N., Hosokai, S., Takagaki, A., Nishimura, S., Kikuchi, R., Ebitani, K., Suzuki, Y., and Oyama, S. T., "Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts," *J. Catal.*, **333**, 115-126 (2016).
47. Fang, H., Zheng, J., Luo, X., Du, J., Roldan, A., Leoni, S., and Yuan, Y., "Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni-Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation," *Appl. Catal., A*, **529**, 20-31 (2017).
48. Li, Y., Zhang, C., Liu, Y., Tang, S., Chen, G., Zhang, R., and Tang, X., "Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation," *Fuel*, **189**, 23-31 (2017).
49. Yang, F., Libretto, N. J., Komarneni, M. R., Zhou, W., Miller, J. T., Zhu, X., and Resasco, D. E., "Enhancement of m-Cresol Hydrodeoxygenation Selectivity on Ni Catalysts by Surface Decoration of MoO_x Species," *ACS Catal.*, **9**(9), 7791-7800 (2019).
50. Li, J., Zhang, J., Wang, S., Xu, G., Wang, H., and Vlachos, D. G., "Chemoselective Hydrodeoxygenation of Carboxylic Acids to Hydrocarbons over Nitrogen-Doped Carbon - Alumina Hybrid Supported Iron Catalysts," *ACS Catal.*, **9**(2), 1564-1577 (2019).
51. Dwiatmoko, A. A., Lee, S., Ham, H. C., Choi, J.-W., Suh, D. J., and Ha, J.-M., "Effects of carbohydrates on the hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds," *ACS Catal.*, **5**(1), 433-437 (2015).
52. Luo, W., Cao, W., Brijninx, P. C. A., Lin, L., Wang, A., and Zhang, T., "Zeolite-supported metal catalysts for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived platform molecules," *Green Chem.*, **21**(14), 3744-3768 (2019).
53. de Souza, P. M., Rabelo-Neto, R. C., Borges, L. E. P., Jacobs, G., Davis, B. H., Sooknoi, T., Resasco, D. E., and Noronha, F. B., "Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports," *ACS Catal.*, **5**(2), 1318-1329 (2015).
54. Zhao, C., and Lercher, J. A., "Upgrading Pyrolysis Oil over Ni/HZSM-5 by Cascade Reactions," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(24), 5935-5940 (2012).
55. Guzman, A., Torres, J. E., Prada, L. P., and Nuñez, M. L., "Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale," *Catal. Today*, **156**(1), 38-43 (2010).
56. Romero, Y., Richard, F., and Brunet, S., "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism," *Appl. Catal., B*, **98**(3), 213-223 (2010).
57. Dabros, T. M. H., Gaur, A., Pintos, D. G., Sprenger, P., Høj, M., Hansen, T. W., Studt, F., Gabrielsen, J., Grunwaldt, J.-D., and Jensen, A. D., "Influence of H₂O and H₂S on the composition, activity, and stability of sulfided Mo, CoMo, and NiMo supported on MgAl₂O₄ for hydrodeoxygenation of ethylene glycol," *Appl. Catal., A*, **551**, 106-121 (2018).
58. Liu, G., Robertson, A. W., Li, M. M.-J., Kuo, W. C., Darby, M. T., Muhieddine, M. H., Lin, Y.-C., Suenaga, K., Stamatakis, M., and Warner, J. H., "MoS₂ monolayer catalyst doped with isolated Co atoms for the hydrodeoxygenation reaction," *Nat. Chem.*, **9**(8), 810 (2017).
59. Tian, S., Wang, Z., Gong, W., Chen, W., Feng, Q., Xu, Q., Chen, C., Chen, C., Peng, Q., Gu, L., Zhao, H., Hu, P., Wang, D., and Li, Y., "Temperature-Controlled Selectivity of Hydrogenation and Hydrodeoxygenation in the Conversion of Biomass Molecule by the Ru₁/mpg-C₃N₄ Catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, **140**(36), 11161-11164 (2018).
60. Zhang, F., Zheng, S., Xiao, Q., Zhong, Y., Zhu, W., Lin, A., and Samy El-Shall, M., "Synergetic catalysis of palladium

- nanoparticles encaged within amine-functionalized UiO-66 in the hydrodeoxygenation of vanillin in water,” *Green Chem.*, **18**(9), 2900-2908 (2016).
61. Zhao, X., Wu, X., Wang, H., Han, J., Ge, Q., and Zhu, X., “Effect of Strong Metal-Support Interaction of Pt/TiO₂ on Hydrodeoxygenation of m-Cresol,” *ChemistrySelect*, **3**(37), 10364-10370 (2018).
 62. Tan, Q., Wang, G., Long, A., Dinse, A., Buda, C., Shabaker, J., and Resasco, D. E., “Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole,” *J. Catal.*, **347**, 102-115 (2017).
 63. Yoon, J. S., Lee, T., Choi, J.-W., Suh, D. J., Lee, K., Ha, J.-M., and Choi, J., “Layered MWW zeolite-supported Rh catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin model compounds,” *Catal. Today*, **293**, 142-150 (2017).
 64. Gamliel, D. P., Baillie, B. P., Augustine, E., Hall, J., Bollas, G. M., and Valla, J. A., “Nickel impregnated mesoporous USY zeolites for hydrodeoxygenation of anisole,” *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **261**, 18-28 (2018).
 65. Roldugina, E. A., Naranov, E. R., Maximov, A. L., and Karakhanov, E. A., “Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts,” *Appl. Catal., A*, **553**, 24-35 (2018).
 66. Xu, X., Li, Y., Gong, Y., Zhang, P., Li, H., and Wang, Y., “Synthesis of palladium nanoparticles supported on mesoporous N-doped carbon and their catalytic ability for biofuel upgrade,” *Journal of the American Chemical Society*, **134**(41), 16987-16990 (2012).
 67. Long, J. X., Shu, S. Y., Wu, Q. Y., Yuan, Z. Q., Wang, T. J., Xu, Y., Zhang, X. H., Zhang, Q., and Ma, L. L., “Selective cyclohexanol production from the renewable lignin derived phenolic chemicals catalyzed by Ni/MgO,” *Energy Convers. Manage.*, **105**, 570-577 (2015).
 68. Nimmanwudipong, T., Aydin, C., Lu, J., Runnebaum, R., Brodwater, K., Browning, N., Block, D., and Gates, B., “Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Magnesium Oxide,” *Catal. Lett.*, **142**(10), 1190-1196 (2012).
 69. Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R., Block, D., and Gates, B., “Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen,” *Catal. Lett.*, **141**(6), 779-783 (2011).
 70. Bergvall, N., Sandström, L., Weiland, F., and Öhrman, O. G. W., “Corefining of Fast Pyrolysis Bio-Oil with Vacuum Residue and Vacuum Gas Oil in a Continuous Slurry Hydrocracking Process,” *Energy Fuels*, **34**(7), 8452-8465 (2020).
 71. Masoumi, S., and Dalai, A. K., “NiMo carbide supported on algal derived activated carbon for hydrodeoxygenation of algal biocrude oil,” *Energy Convers. Manage.*, **231**, 113834 (2021).